

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-279646
 (43)Date of publication of application : 04.10.1994

(51)Int.CI. C08L 33/12
 C08L 53/02

(21)Application number : 05-068179 (71)Applicant : NIPPON STEEL CHEM CO LTD
 NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 26.03.1993 (72)Inventor : YAMAOKA IKURO
 TANAKA TOSHIMASA
 SAITO KEIICHI
 KIMURA MASAO

(54) TRANSPARENT HEAT-RESISTANT RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition having excellent transparency and heat resistance and favorable balance of rigidity and toughness by blending a methyl methacrylate- α -methylstyrene-based copolymer with specific two kinds of styrene-diene block copolymers.

CONSTITUTION: The objective composition comprises mainly 30-1wt.% of a block copolymer composed of (A) 70-99wt.% of a methyl methacrylate- α -methylstyrene-based copolymer consisting of 60-75wt.% of a methyl methacrylate unit, 10-40wt.% of an α -methylstyrene unit and 0-30wt.% of a styrene unit and (B) 30-1wt.% of a block copolymer made up of (i) 50-99wt.% of a styrene-diene block copolymer (block copolymer for short) consisting of 70-95wt.% of a conjugated diene unit and 30-5wt.% of a styrene unit and (ii) 50-1wt.% block copolymer consisting of 35-65wt.% conjugated diene unit and 65-35wt.% of a styrene unit and has difference in refractive index between the component A and the component (i) of ≤ 0.01 . The component A is preferably produced by bulk polymerization method free from admixture of impurities in the copolymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

特開平6-279646

(43)公開日 平成6年(1994)10月4日

(51) Int. Cl. 6
 C08L 33/12
 53/02

識別記号
 LJC 7921-4J
 LLY 7308-4J

F I

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全7頁)

(21)出願番号 特願平5-68179

(22)出願日 平成5年(1993)3月26日

(71)出願人 000006644
 新日鐵化学株式会社
 東京都中央区銀座5丁目13番16号

(71)出願人 000006655
 新日本製鐵株式会社
 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 山岡 育郎
 神奈川県川崎市中原区井田1618番地、新日本製鐵株式会社先端技術研究所内

(72)発明者 田中 利昌
 神奈川県川崎市中原区井田1618番地、新日本製鐵株式会社先端技術研究所内

(74)代理人 弁理士 成瀬 勝夫 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】透明な耐熱性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 メタクリル酸メチル- α -メチルスチレン系共重合体(以下、MS α 系樹脂という)の透明性を失わずに、耐熱性に優れ、剛性と韌性のバランスの取れた樹脂組成物を提供する。

【構成】 メタクリル酸メチル単位60~75重量%、 α -メチルスチレン単位10~40重量%及びスチレン単位0~30重量%からなるMS α 系樹脂(A)70~99重量%と、スチレン-共役ジエンプロック共重合体(B)30~1重量%とを主体とする組成物であり、前記(B)のうち50~99重量%が共役ジエン単位70~95重量%及びスチレン単位30~5重量%からなる共役ジエン比率の高いスチレン-共役ジエンプロック共重合体(B-1)であり、残りの50~1重量%が共役ジエン単位35~65重量%及びスチレン単位65~35重量%からなるスチレン-共役ジエンプロック共重合体(B-2)であり、(A)と(B-1)の屈折率差が実質的に0.01以内である透明な耐熱性樹脂組成物である。

【効果】 耐熱性、剛性、韌性のバランスの取れた透明なMS α 系樹脂組成物を提供することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタクリル酸メチル単位60～75重量%、 α -メチルスチレン単位10～40重量%及びスチレン単位0～30重量%からなるメタクリル酸メチル- α -メチルスチレン系共重合体(A) 7.0～9.9重量%と、スチレン-共役ジエンプロック共重合体(B) 30～1重量%とを主体とする組成物であり、前記(B)のうち50～9.9重量%が共役ジエン単位7.0～9.5重量%及びスチレン単位3.0～5重量%からなる共役ジエン比率の高いスチレン-共役ジエンプロック共重合体(B-1)であり、残りの5.0～1重量%が共役ジエン単位3.5～6.5重量%及びスチレン単位6.5～3.5重量%からなるスチレン-共役ジエンプロック共重合体(B-2)であり、(A)と(B-1)の屈折率差が実質的に0.01以内であることを特徴とする透明な耐熱性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐熱性に優れ、強度、剛性と韌性のバランスの取れた透明な耐熱性熱可塑性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、メタクリル酸メチル- α -メチルスチレン系共重合体(以下、MS α 系樹脂と略称する)と、該MS α 系樹脂との屈折率差が0.01以内で共役ジエン比率の高いスチレン-共役ジエンプロック共重合体(以下、B-1樹脂と略称する)、及び他のスチレン-共役ジエンプロック共重合体(以下、B-2樹脂と略称する)から基本的に構成される熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 MS α 系樹脂は、耐熱性、剛性に優れた透明な熱可塑性樹脂であるが、韌性が低いために用途が制限されている。このような樹脂の特性、特に韌性を改善するためには、樹脂中に粒状、網目状、ハニカム状等の形で他のゴム成分や延性樹脂成分を導入する(アロイ化する) [G. Menges, Makromol. Chem., Macromol. Symp., 23, 13(1989)] のが最良の方法であるが、その際にもとのMS α 系樹脂の透明性を失わないようには、導入成分の大きさを可視光が散乱しない程度にまで微細にするか、又は、MS α 系樹脂と同様の屈折率を有する透明な樹脂を導入成分として用いる必要がある。

【0003】 前者の場合、MS α 系樹脂と相溶性の良い樹脂を導入成分として用いたり、相溶化剤を第三成分として加えると良いが、これまでに成功例は見出されていない。例えば、MS α 系樹脂と比較的相溶性の良いポリカーボネートを導入成分として用いることにより韌性は改善されるが、透明性が失われてしまう〔特開平2-284949号公報; 山本敏浩、齋藤圭一及び木村正生、高分子加工40(2), 35(1991)、M. Nishimoto, H. Keskkula and D. R. Paul, Polymer, 32(7), 1274(1991)〕。

【0004】 また、後者の場合、MS α 系樹脂と屈折率

が同程度でかつ韌性を効果的に改善できるような導入成分を見出しが非常に困難で、これまでの成功例は少ない。例えば、MS α 系樹脂と屈折率が同程度のゴム強化透明樹脂を導入することにより、MS α 系樹脂の透明性を保持したまま韌性が改善されるが、該ゴム強化透明樹脂中のゴム含有量が少ないため、その効果は十分とは言えない。このように、MS α 系樹脂の透明性を保持したまま効果的に韌性を改善するアロイ化技術はこれまでに見出されていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、MS α 系樹脂の透明性を失わずに、耐熱性に優れ、剛性と韌性のバランスの取れた樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記問題を解決するために鋭意検討した結果、MS α 系樹脂、該MS α 系樹脂との屈折率差が0.01以内で共役ジエン比率の高いスチレン-共役ジエンプロック共重合体(B-1樹脂)、及び前記MS α 系樹脂とB-1樹脂との相溶性を高める役割を果たす他のスチレン-共役ジエンプロック共重合体(B-2樹脂)から基本的に構成される樹脂組成物が、MS α 系樹脂の優れた透明性と耐熱性、剛性を保持したまま高韌性となることを見出し、本発明を完成了。

【0007】 すなわち、本発明は、メタクリル酸メチル単位60～75重量%、 α -メチルスチレン単位10～40重量%及びスチレン単位0～30重量%からなるメタクリル酸メチル- α -メチルスチレン系共重合体

(A: MS α 系樹脂) 7.0～9.9重量%と、スチレン-共役ジエンプロック共重合体(B) 3.0～1重量%とを主体とする組成物であり、前記スチレン-共役ジエンプロック共重合体のうち50～9.9重量%が共役ジエン単位7.0～9.5重量%及びスチレン単位3.0～5重量%からなる共役ジエン比率の高いスチレン-共役ジエンプロック共重合体(B-1樹脂)であり、残りの5.0～1重量%が共役ジエン単位3.5～6.5重量%及びスチレン単位6.5～3.5重量%からなるスチレン-共役ジエンプロック共重合体(B-2樹脂)であり、MS α 系樹脂(A)と(B-1)の屈折率差が実質的に0.01以内であることを特徴とする透明な耐熱性樹脂組成物である。

【0008】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いるMS α 系樹脂は、塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合の何れによって重合したものでもよい。また、重合時に有機過酸化物、アゾ系化合物を重合開始剤として用いる開始剤重合、開始剤を用いない熱重合の何れで重合したものでもよい。好ましくは、共重合体に不純物の混入しない塊状重合法が用いられる。また、共重合体の粘度が高い場合には、少量の溶媒を添加して重合を行なうことも可能である。この場合溶媒としては、通

常のラジカル重合で用いられる不活性溶媒が好ましく、例えばベンゼン、トルエン、エチルベンゼン等が用いられる。

【0009】本発明で用いるMS α 系樹脂は、透明性の指標となる全光線透過率(ASTM D1003に準拠)が85%以上、耐熱性の指標となる荷重たわみ温度(ASTM D648に準拠、曲げ応力18.5 kgf/cm²にて測定)及びビカット軟化温度(ASTM D1525に準拠)がそれぞれ110℃以上、130℃以上、剛性の指標となる曲げ弾性率(ASTM D790に準拠)及び引張弾性率(ASTM D638に準拠)がそれぞれ25000 kgf/cm²以上、18000 kgf/cm²以上であるという物性条件をすべて満たすものが好ましい。該MS α 系樹脂の全光線透過率が85%より低い場合は、得られる樹脂組成物の透明性が不十分となる。該MS α 系樹脂の荷重たわみ温度、ビカット軟化温度がそれぞれ110℃、130℃より低い場合は、得られる樹脂組成物の耐熱性が不十分となる。曲げ弾性率、引張弾性率がそれぞれ25000 kgf/cm²、18000 kgf/cm²より低い場合は、得られる樹脂組成物の剛性が不十分となる。

【0010】MS α 系樹脂の重量平均分子量は、3~20万のものを用いることができるが、好ましくは5~15万、更に好ましくは7~13万のものを用いるのがよい。重量平均分子量が3万より小さいとMS α 系樹脂の耐熱性や剛性が低下し、荷重たわみ温度が110℃以上、ビカット軟化温度が130℃以上、曲げ弾性率が25000 kgf/cm²以上、引張弾性率が18000 kgf/cm²以上という条件を満たすことができない。重量平均分子量が20万を越えるとMS α 系樹脂の溶融粘度が高くなりすぎて溶融混練や成形が困難となるだけでなく、熱分解し易くなる。

【0011】また、該MS α 系樹脂の組成は、メタクリル酸メチル単位60~75重量%、 α -メチルスチレン単位10~40重量%及びスチレン単位0~30重量%であるが、好ましくはメタクリル酸メチル単位60~70重量%、 α -メチルスチレン単位10~30重量%及びスチレン単位5~20重量%である。メタクリル酸メチル単位が60重量%より少ないと、MS α 系樹脂に十分な耐熱性が発現せず、荷重たわみ温度が110℃以上、ビカット軟化温度が130℃以上という条件を満足できない。また、メタクリル酸メチル単位が75重量%を越えると、多くの場合MS α 系樹脂の屈折率が1.51以下となり、B-1樹脂との屈折率差を実質的に0.01以内に抑えることができず、得られる樹脂組成物の透明性が低下する。 α -メチルスチレン単位が10重量%より少ないと、MS α 系樹脂に十分な耐熱性が発現せず、荷重たわみ温度が110℃以上、ビカット軟化温度が130℃以上という条件を満足できず、反対に、40重量%を越えると、溶融混練や成形の際に熱分解を起こし易く、生成した低分子量物のために樹脂の耐熱性や剛

性が低下し、荷重たわみ温度が110℃以上、ビカット軟化温度が130℃以上、曲げ弾性率が25000 kgf/cm²以上、引張弾性率が18000 kgf/cm²以上という条件を満たすことができない。

【0012】なお、該MS α 系樹脂には、少量の第三成分、例えば α -メチルスチレンとスチレンを除く芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、メタクリル酸メチル以外の(メタ)アクリル酸(エステル)系単量体、マレイミド系単量体等から誘導された単位を含んでいても差しつかえないが、全光線透過率が85%以上、荷重たわみ温度が110℃以上、ビカット軟化温度が130℃以上、曲げ弾性率が25000 kgf/cm²以上、引張弾性率が18000 kgf/cm²以上であるという物性条件をすべて満たす範囲にとどめることがよい。

【0013】 α -メチルスチレンとスチレンを除く芳香族ビニル系単量体の具体例としては、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、プロモスチレン等が挙げられる。シアン化ビニル系単量体の具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等、また、メタクリル酸メチル以外の(メタ)アクリル酸(エステル)系単量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル等が挙げられる。マレイミド系単量体の具体例としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブロピルマレイミド、N-t-ブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド等が挙げられる。

【0014】本発明で用いられるスチレン-共役ジエンブロック共重合体(B)には、2種類の樹脂(B-1樹脂、B-2樹脂)を用いる。これらは、一般に、アニオントリビング重合法等によって製造したものを用いるが、他の公知の製造方法により製造したものを用いてもよい。ここで述べる共役ジエンの具体例としては、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等が挙げられる。これらは一種だけでなく二種以上の混合物であってもよい。なお、該スチレン-共役ジエンブロック共重合体には、少量の第三成分、例えばスチレン以外の芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸(エステル)系単量体、マレイミド系単量体等から誘導された単位を含んでいても差しつかえないが、全光線透過率が85%以上、B-1樹脂の場合には更に破断点伸び率が800%以上という物性条件を満たす範囲にとどめることができる。

【0015】スチレン以外の芳香族ビニル系単量体の具体例としては、 α -メチルスチレン、p-メチルスチ

ン、ビニルトルエン、クロロスチレン、プロモスチレン等が挙げられる。シアン化ビニル系単量体の具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等、また(メタ)アクリル酸(エステル)系単量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル等が挙げられる。マレイミド系単量体の具体例としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-t-ブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド等が挙げられる。

【0016】B-1樹脂の組成は、共役ジエン単位70～95重量%及びスチレン単位30～5重量%であるが、好ましくは共役ジエン単位75～85重量%及びスチレン単位25～15重量%である。共役ジエン単位が70重量%より少ないと、多くの場合、該B-1樹脂の屈折率が1.54以上となり、MS α 系樹脂(A)との屈折率差を実質的に0.01以内に抑えることができず、得られる樹脂組成物の透明性が低下する。共役ジエン単位が95重量%を越えるとB-2樹脂との十分な相溶性、即ち界面での接着性が得られず、樹脂組成物の韌性が改善されない。

【0017】B-2樹脂の組成は、共役ジエン単位35～65重量%及びスチレン単位65～35重量%である。B-2樹脂の共役ジエン単位が35重量%より少ないと、B-1樹脂とB-2樹脂の屈折率差が大きくなり得られる組成物が不透明になる。B-2樹脂の共役ジエン単位が35重量%より少ないと、あるいは65重量%より多い場合には、B-2樹脂のミクロ構造は、共役ジエン相とスチレン相とが交互に積層したラメラ構造にならないことが多く【M. Shen and H. Kawai, AIChE Journal, 24(1), 1 (1978)】、このB-2樹脂がMS α 系樹脂とB-1樹脂の間に介在しても、両者の間の相溶性を高める役割を果たせず、得られる樹脂組成物の韌性が改善されない。

【0018】MS α 系樹脂とスチレン-共役ジエンプロック共重合体の配合割合は、MS α 系樹脂が70～99重量%、好ましくは75～95重量%であるのがよい。MS α 系樹脂の割合が70重量%未満の場合には得られる樹脂組成物の耐熱性が不十分となり、99重量%を越える場合には組成物の韌性が不十分となる。該プロック共重合体のうちB-1樹脂とB-2樹脂の配合割合は、B-1樹脂が50～99重量%、好ましくは70～95重量%がよい。B-1樹脂の割合が50重量%未満の場合は得られる樹脂組成物の透明性が不十分となり、99重量%を越える場合は界面での接着性が不十分で、樹脂組成物の韌性が改善されない。

【0019】MS α 系樹脂、B-1樹脂及びB-2樹脂をブ

レンドする方法としては、公知の種々のブレンド方法を採用可能であるが、溶融混練や溶液ブレンド法が好ましい。溶融混練に使用する混練機は、ロール、バンパリミキサ等の各種インターナルミキサ、各種スクリュ式押出機、その他のミキサである。直接の溶融混練が困難な場合、例えば混練する樹脂の溶融粘度が著しく異なる場合等には溶液ブレンド法を用いる。すなわち、分散媒にブレンドする樹脂を溶解してから十分に攪拌し、その分散状態を損なうことなく樹脂を分散媒から分離すればよい。

【0020】本発明の樹脂組成物には、その優れた透明性、韌性及び耐熱性を低下させない範囲で、混練や溶液ブレンドの際に他の樹脂を添加することができる。これらは、例えば(メタ)アクリル酸(エステル)系単量体と芳香族ビニル系単量体を含む単量体混合物の共重合体(MS α 系樹脂を除く)や、シアン化ビニル系単量体と芳香族ビニル系単量体を含む単量体混合物の共重合体等である。これらの共重合体の製造に用いる芳香族ビニル系単量体の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、プロモスチレン等が挙げられる。また、シアン化ビニル系単量体の具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられ、更に、(メタ)アクリル酸(エステル)系単量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル等が挙げられる。これらの添加用樹脂の製造方法については、特に制限はなく、例えば乳化重合、懸濁重合、塊状重合等の公知技術を適用できる。

【0021】更に、本発明の樹脂組成物には、混練や成形の際に種々の配合剤を加えてもよい。熱分解を抑える抗酸化剤として、ヒンダードフェノール系化合物、ホスファイト系化合物、チオエーテル系化合物等が使用可能であり、その他に、難燃剤、帶電防止剤、紫外線吸収剤等も配合できる。

【0022】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明を具体的に説明する。なお、以下の実施例及び比較例において、樹脂の溶融混練と成形には、超小型の混練・射出成形機(米国カスタム・サイエンティフィック・インストルメント社製)を用いた。

【0023】実施例1～3

重量平均分子量約11.6万、メタクリル酸メチル単位約62重量%、 α -メチルスチレン単位約20重量%のMS α 系樹脂(1)、ブタジエン単位約80重量%のスチレン-共役ジエンプロック共重合体(旭化成(株)製商品名:タフプレン315、B-1樹脂(1)、ブタジエン

単位約60重量%のスチレンー共役ジエンプロック共重合体〔旭化成(株)製商品名:タフブレン125、B-2樹脂(1)〕を表1に示す重量比で混練機に仕込み、220°Cで約5分間溶融ブレンド後、ダンベル状の試験片(全長約17mm)を射出成形した。

【0024】試験片が小さく規格(ASTM D1003、JIS K6714)に準拠した全光線透過率測定が困難なため、組成物の透明性は、次のように目視により相対評価した。MS α 系樹脂(1)(全光線透過率90%)のダンベル状試験片を評価の基準とし、組成物の試験片の透明性が基準片と同程度(全光線透過率90%程度と見なせる)であれば◎、僅かに劣るようであれば○、半透明の場合(全光線透過率50%以上と見なせる)は△、不透明の場合には×とした。また、引張特性は、引張試験機(島津製オートグラフ)を用い、引張速度1mm/minにて測定。

10

した。引張衝撃特性は、専用の衝撃試験機(米国カスタム・サイエンティフィック・インストルメント社製)を用い、引張衝撃エネルギーを求めた。ピカット軟化温度は、ASTM D1525に準拠して測定した。測定結果を表1に示す。

【0025】比較例1~3

実施例1~3で用いたMS α 系樹脂(1)、B-1樹脂(1)及びB-2樹脂(1)を表1に示す重量比で混練機に仕込み、220°Cで約5分間溶融ブレンド後、ダンベル状の試験片(全長約17mm)を射出成形した。実施例1~3の場合と同様にして、組成物の透明性、引張特性、引張衝撃特性、ピカット軟化温度を調べた。測定結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

		MS α 系樹脂 / B-1樹脂 / B-2樹脂 (重量比)	透明 性 *1	引張強 度 (kgf /cm ²)	引張彈 性率 (kgf /cm ²)	引張破 断伸び (%)	引張衝 撃値 (kJ /m ²)	ピカット 軟化 温 度 °C
実 施 例	1	90/ 7/ 3	◎	726	19300	12	33	128
	2	80/10/10	◎	623	16600	18	56	121
	3	70/20/10	◎	465	14800	20	66	111
	1	60/30/10	◎	345	12000	22	77	92
比較 例	2	50/40/10	◎	301	9400	98	78	81
	3	100/ 0/ 0	◎	788	21800	5	23	130

*1) 樹脂の透明性の目視による4段階評価基準

◎: MS α 系樹脂(1)単体の射出成形物(全光線透過率90%)と同等

○: MS α 系樹脂(1)単体の射出成形物より僅かに劣る

△: 半透明

×: 不透明

【0027】実施例4~6

重量平均分子量約10万、メタクリル酸メチル単位約65重量%及び α -メチルスチレン単位約23重量%のMS α 系樹脂(2)、及び実施例1~3で用いたB-1樹脂(1)、B-2樹脂(1)を表2に示す重量比で混練機に仕込み、210°Cで約5分間溶融ブレンド後、ダンベル

40 状の試験片(全長約17mm)を射出成形した。実施例1~3の場合と同様にして、組成物の透明性、引張特性、引張衝撃特性、ピカット軟化温度を調べた。測定結果を表2に示す。

【0028】

【表2】

		MS α 系樹脂 /B-1樹脂 /B-2樹脂 (重量比)	透明性 *1	引張強度 (kgf/cm ²)	引張弾性率 (kgf/cm ²)	引張破断伸び (%)	引張衝撃値 (kJ/m ²)	ビカット軟化温度 ℃
実施例	4	90/7/3	◎	768	20200	12	38	129
	5	80/10/10	◎	688	16800	18	55	125
	6	70/20/10	◎	577	15900	18	61	116

*1) 樹脂の透明性の目視による4段階評価基準

◎: MS α 系樹脂(1)単体の射出成形物(全光線透過率90%)と同等

○: MS α 系樹脂(1)単体の射出成形物より僅かに劣る

△: 半透明

×: 不透明

【0029】比較例4~5

実施例1~3で用いたMS α 系樹脂(1)とB-1樹脂

(1)とを表3に示す重量比で混練機に仕込み、220℃で約5分間溶融ブレンド後、ダンベル状の試験片(全

長約17mm)を射出成形した。実施例1~3の場合と同様にして物性を評価した。結果を表3に示す。

【0030】

【表3】

		MS α 系樹脂 /B-1樹脂 (重量比)	透明性 *1	引張強度 (kgf/cm ²)	引張弾性率 (kgf/cm ²)	引張破断伸び (%)	引張衝撃値 (kJ/m ²)	ビカット軟化温度 ℃
比較例	4	80/20	◎	573	14200	9	38	117
	5	70/30	◎	388	10800	10	36	106

*1) 樹脂の透明性の目視による4段階評価基準

◎: MS α 系樹脂(1)単体の射出成形物(全光線透過率90%)と同等

○: MS α 系樹脂(1)単体の射出成形物より僅かに劣る

△: 半透明

×: 不透明

【0031】比較例6~8

実施例1~3で用いたMS α 系樹脂(1)とB-1樹脂

(1)及びブタジエン単位約24.5重量%のスチレン-共役ジエンブロック共重合体〔フィリップス石油社製

商品名: K-レジン KR03、B-2樹脂(2)〕を表4に示す重量比で混練機に仕込み、220℃で約5分間溶融

ブレンド後、ダンベル状の試験片(全長約17mm)を射出成形した。実施例1~3の場合と同様にして物性を評価した。結果を表4に示す。

【0032】

【表4】

		MS α 系樹脂 /B-1樹脂 /KR03樹脂 (重量比)	透明性 *1	引張強度 (kgf/cm ²)	引張弾性率 (kgf/cm ²)	引張破断伸び (%)	引張衝撃値 (kJ/m ²)	ビカット軟化温度 ℃
比較例	6	90/5/5	△	773	20000	9	30	131
	7	80/10/10	×	656	17100	12	45	122
	8	70/20/10	×	592	15200	12	59	113

*1) 樹脂の透明性の目視による4段階評価基準

◎: MS α 系樹脂(1)単体の射出成形物(全光線透過率90%)と同等

○: MS α 系樹脂(1)単体の射出成形物より僅かに劣る

△: 半透明

×: 不透明

【0033】実施例1～3（表1）及び実施例4～6（表2）より、本発明で得られる樹脂組成物は、MS α 系樹脂と同程度の透明性を有するだけでなく、十分な耐熱性、剛性、韌性を併せ持っていることがわかる。一方、比較例1～3（表1）より、MS α 系樹脂の含有量が70重量%を下回る場合、MS α 系樹脂のみの場合にはそれぞれ耐熱性、韌性が不十分なことがわかる。比較例4～5（表3）より、B-2樹脂を組成物中に含まない場合には、MS α 系樹脂とB-1樹脂との間に良好な接着性が得られないため、韌性が不十分となることがわかる。また、比較例6～8（表4）より、B-2樹脂の代わりに共役ジエン単位が35重量%を下回るステレンー共役ジエンブロック共重合体を用いた場合には、得られる

組成物が不透明であることがわかる。

【0034】

【発明の効果】以上説明したように、メタクリル酸メチル- α -メチルスチレン系共重合体と、該共重合体との屈折率差が0.01以内で共役ジエン比率の高いステレンー共役ジエンブロック共重合体及び他のステレンー共役ジエンブロック共重合体とを組み合わせることにより、メタクリル酸メチル- α -メチルスチレン系共重合体の透明性を失わずに耐熱性、剛性、韌性の優れた樹脂組成物を得ることができるために、メタクリル酸メチル- α -メチルスチレン系共重合体の工業的な用途拡大に寄与できる。

10

フロントページの続き

(72)発明者 斎藤 圭一

神奈川県川崎市中原区井田1618番地、新日本製鐵株式会社先端技術研究所内

(72)発明者 木村 正生

神奈川県川崎市中原区井田1618番地、新日本製鐵株式会社先端技術研究所内